

jp2001064540/pn

L1 ANSWER 1 OF 1 JAPIO (C) 2004 JPO on STN

ACCESSION NUMBER: 2001-064540 JAPIO

TITLE: TRANSPARENT, ELECTRICALLY CONDUCTIVE COATED
FILM-FORMING COATING LIQUID, SUBSTRATE HAVING
TRANSPARENT, ELECTRICALLY CONDUCTIVE COATED FILM AND
DISPLAY DEVICE

INVENTOR: KOYANAGI TSUGUO; KOMATSU MICHIO

PATENT ASSIGNEE(S): CATALYSTS & CHEM IND CO LTD

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	ERA	MAIN IPC
JP 2001064540	A	20010313	Heisei	C09D001-00

APPLICATION INFORMATION

STN FORMAT: JP 1999-242967 19990830

ORIGINAL: JP11242967 Heisei

PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1999-242967 19990830

SOURCE: PATENT ABSTRACTS OF JAPAN (CD-ROM), Unexamined
Applications, Vol. 2001

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C09D001-00

SECONDARY: B32B007-02; C09D005-24; C09D183-08; G02B001-11;
G02B001-10; H01B005-14; H05K009-00

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent, electrically conductive coated film-forming coating liquid which forms a transparent, electrically conductive coated film which has a low surface resistivity of from about 10^2 to 10^4 Ω/square , shows an excellent antistatic effect, anti-reflection effect and electromagnetic-screening property, has an excellent surface flatness/evenness, adhesion to substrates, chemical resistance, etc., and possessed an excellent appearance.

SOLUTION: This transparent, electrically conductive coated film-forming coating liquid contains metal fine particle, a sulfur compound and a polar solvent. As the sulfur compound, at least one chosen from carbon disulfide, a mercapto group-containing organic compound, a mercapto group-containing silane compound and/or their hydrolytic polycondensates, is used. Preferably, the weight ratio of the sulfur compound to the metal fine particle in the coating liquid is from 0.005 to 0.5.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-64540

(P2001-64540A)

(43)公開日 平成13年3月13日(2001.3.13)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
C 0 9 D 1/00		C 0 9 D 1/00	2 K 0 0 9
B 3 2 B 7/02	1 0 4	B 3 2 B 7/02	1 0 4 4 F 1 0 0
C 0 9 D 5/24		C 0 9 D 5/24	4 J 0 3 8
183/08		183/08	5 E 3 2 1
G 0 2 B 1/11		H 0 1 B 5/14	A 5 G 3 0 7
審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 11 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願平11-242967

(22)出願日 平成11年8月30日(1999.8.30)

(71)出願人 000190024

触媒化成工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町580番地

(72)発明者 小 柳 嗣 雄

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社若松工場内

(72)発明者 小 松 通 郎

福岡県北九州市若松区北湊町13番2号 触媒化成工業株式会社若松工場内

(74)代理人 100081994

弁理士 鈴木 俊一郎 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 透明導電性被膜形成用塗布液、透明導電性被膜付基材および表示装置

(57)【要約】

【課題】 $10^2 \sim 10^4 \Omega/\square$ 程度の低い表面抵抗を有し、帯電防止性、反射防止性および電磁遮蔽性に優れるとともに、表面の平坦性・均一性、基材との密着性、耐薬品性等にも優れ、さらには外観にも優れた透明導電性被膜が形成可能な透明導電性被膜形成用塗布液を提供する。

【解決手段】 本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布液は金属微粒子と硫黄化合物と極性溶媒とを含むものである。硫黄化合物としては、二硫化炭素、メルカプト基を有する有機化合物、メルカプト基を有するシラン系化合物および/またはこれらの加水分解縮重合物から選ばれる1種以上の硫黄化合物が挙げられる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】金属微粒子と硫黄化合物と極性溶媒とを含む透明導電性被膜形成用塗布液。

【請求項 2】前記硫黄化合物が、二硫化炭素、メルカプト基を有する有機化合物、メルカプト基を有するシラン系化合物および／またはこれらの加水分解縮重合体から選ばれる 1 種以上の硫黄化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の透明導電性被膜形成用塗布液。

【請求項 3】塗布液中の硫黄化合物と金属微粒子との重量比（硫黄化合物／金属微粒子）が、0.005～0.05であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の透明導電性被膜形成用塗布液。

【請求項 4】有機系安定剤を含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の透明導電性被膜形成用塗布液。

【請求項 5】前記金属微粒子以外の導電性微粒子を含有していることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載の透明導電性被膜形成用塗布液。

【請求項 6】透明導電性被膜形成用塗布液がマトリックス形成成分を含有していることを特徴とする請求項 1～5 のいずれかに記載の透明導電性被膜形成用塗布液。

【請求項 7】前記マトリックス形成成分がシリカ、シリカ系複合酸化物、ジルコニア、酸化アンチモンから選ばれる 1 種または 2 種以上の酸化物からなることを特徴とする請求項 1～6 のいずれかに記載の透明導電性被膜形成用塗布液。

【請求項 8】基材と、
前記請求項 1～7 のいずれかに記載の透明導電性被膜形成用塗布液を基材表面に塗布・乾燥して形成された透明導電性被膜と、
該透明導電性被膜表面に形成された透明導電性被膜より屈折率の低い透明被膜とからなる透明導電性被膜付基材。

【請求項 9】前記請求項 1～7 のいずれかに記載の透明導電性被膜形成用塗布液を基材上に塗布し、乾燥して透明導電性被膜を形成したのち、該透明導電性被膜上に透明被膜形成用塗布液を塗布して該透明導電性被膜よりも屈折率の低い透明被膜を形成することを特徴とする透明導電性被膜付基材の製造方法。

【請求項 10】請求項 8 に記載された透明導電性被膜付基材によって構成される前面板を備え、かつ透明導電性被膜が該前面板の外表面に形成されていることを特徴とする表示装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、透明導電性被膜形成用塗布液および該透明導電性被膜形成用塗布液を用いた透明導電性被膜付基材および該基材を備えた表示装置に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】従来より、陰極線管、蛍光表示管、液晶表示板などの表示パネルの透明基材表面には、表面帯電防止および反射防止を目的として、帯電防止機能および反射防止機能を有する透明被膜を形成することが行われていた。ところで、陰極線管などから放出される電磁波が人体に及ぼす影響が、最近問題にされており、従来の帯電防止、反射防止に加えてこれらの電磁波および電磁波の放出に伴って形成される電磁場を遮蔽することが望まれている。

【0003】これらの電磁波などを遮蔽する方法の一つとして、陰極線管などの表示パネルの表面に電磁波遮断用の導電性被膜を形成する方法がある。ところが、単に帯電防止用導電性被膜であれば表面抵抗が少なくとも $10^7 \Omega/\square$ 程度の表面抵抗を有していれば充分であるのに対し、電磁遮蔽用の導電性被膜では $10^2 \sim 10^4 \Omega/\square$ のような低い表面抵抗を有することが必要であった。

【0004】このような表面抵抗の低い導電性被膜を、従来の Sb ドープ酸化錫または Sn ドープ酸化インジウムのような導電性酸化物を含む塗布液を用いて形成しようとすると、従来の帯電防止性被膜の場合よりも膜厚を厚くする必要があった。導電性被膜の膜厚は、10～200 nm 程度にしないと反射防止効果は発現しないため、膜厚を厚くしてしまうと、反射防止効果が低減してしまい、このため従来の Sb ドープ酸化錫または Sn ドープ酸化インジウムのような導電性酸化物では、表面抵抗が低く、電磁波遮断性に優れるとともに、反射防止にも優れた導電性被膜を得ることが困難であるという問題があった。

【0005】また、低表面抵抗の導電性被膜を形成する方法の一つとして、Ag などの金属微粒子を含む導電性被膜形成用塗布液を用いて基材の表面に金属微粒子含有被膜を形成する方法も知られている。この方法では、金属微粒子含有被膜形成用塗布液として、コロイド状の金属微粒子が極性溶媒に分散したものが用いられ、このような塗布液では、コロイド状金属微粒子の分散性を向上させるために、金属微粒子表面がポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンまたはゼラチンなどの有機系安定剤で表面処理されている。

【0006】しかしながら、このような金属微粒子含有被膜形成用塗布液を用いて形成された導電性被膜は、被膜中で金属微粒子同士が安定剤を介して接触するため、粒界抵抗が大きく、被膜の表面抵抗が低くならないことがあった。このため、製膜後、400℃程度の高温で焼成して安定剤を分解除去することが必要となるが、安定剤の分解除去をするため高温で焼成すると、金属微粒子同士の融着や凝集が起り、導電性被膜の透明性やヘーズが低下するという問題があった。また、陰極線管などの場合は、高温に晒すと劣化してしまうという問題もあった。

【0007】また従来の Ag などの金属微粒子を含む透

明導電性被膜では、金属が酸化されたり、イオン化による粒子成長したり、また場合によっては腐食が発生することがあり、塗膜の導電性や光透過率が低下し、表示装置が信頼性を欠くという問題があった。また、特開平10-204336号公報には、銀などの金属微粒子の表面を、金属硫黄化合物によって被覆することで、微粒子の安定性を向上させることが開示されている。しかしながら、金属微粒子表面がこれら金属硫黄化合物で被覆されたものでは、透明導電性被膜を形成したときに、被膜の導電性が必ずしも満足しうるものではなかった。さらにまた、このような従来から使用されてきた塗布液では、金属微粒子の安定性が不十分であるために、経時的に塗膜形成性が低下し、塗膜表面の平坦性・均一性、基材との密着性、被膜の耐薬品性等が劣ることもあった。とくに、従来の塗布液を使用した場合では、塗膜表面に筋状の凹凸がなく外観に優れた塗膜を形成することは困難であり、すなわち製造信頼性に劣るという問題があった。

【0008】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術の問題点を解決し、 $10^{-1} \sim 10^{-9} \Omega/\square$ 程度の低い表面抵抗を有し、帯電防止性、反射防止性および電磁遮蔽性に優れるとともに、表面の平坦性・均一性、基材との密着性、耐薬品性等にも優れ、さらには外観にも優れた透明導電性被膜を形成しうる透明導電性被膜形成用塗布液を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布液は、金属微粒子と硫黄化合物と極性溶媒とを含むことを特徴としている。前記硫黄化合物は、二硫化炭素、メルカプト基を有する有機化合物、メルカプト基を有するシラン系化合物および／またはこれらの加水分解縮重合物から選ばれる1種以上の硫黄化合物であることが好ましい。

【0010】このような硫黄化合物は、塗布液中の硫黄化合物と金属微粒子との重量比（硫黄化合物／金属微粒子）が、0.005～0.5となるように含まれていることが好ましい。本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布液には、有機系安定剤、前記金属微粒子以外の導電性微粒子、マトリックス形成成分を含有していてもよい。

【0011】本発明に係る透明導電性被膜付基材は、基材と、該基材表面に前記透明導電性被膜形成用塗布液を塗布・乾燥して形成された透明導電性被膜と、該透明導電性被膜表面に形成された透明導電性被膜より屈折率の低い透明被膜とからなることを特徴としている。本発明に係る透明導電性被膜付材の製造方法は、上記記載の透明導電性被膜形成用塗布液を基材上に塗布し、乾燥して透明導電性被膜を形成したのち、該透明導電性被膜上に透明被膜形成用塗布液を塗布して該透明導電性被膜よりも屈折率の低い透明被膜を形成することを特徴としている。

【0012】また本発明に係る表示装置は、前記方法で製造された透明導電性被膜付基材によって構成される前面板を備え、透明導電性被膜が該前面板の外表面に形成されていることを特徴としている。

【0013】

【発明の具体的説明】以下、本発明について具体的に説明する。

透明導電性被膜形成用塗布液

まず、本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布液について説明する。本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布液は、金属微粒子と極性溶媒とともに硫黄化合物硫黄化合物を含むことを特徴としている。

【金属微粒子】金属微粒子としては、従来公知の金属微粒子を用いることができ、このような金属微粒子は、単一成分の金属から構成されていても、また2種以上の金属成分を含んでいてもよい。

【0014】前記2種以上の金属成分を含む場合、金属成分は、固溶状態にある合金であっても、固溶状態にない共晶体であってもよく、合金と共晶体が共存していてもよい。このような複合金属微粒子は、金属の酸化やイオン化が抑制されるため、複合金属微粒子の粒子成長等が抑制され、複合金属微粒子の耐腐食性が高く、導電性、光透過率の低下が小さいなど信頼性に優れている。このような金属微粒子としては、Au、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Cu、Fe、Ni、Co、Sn、Ti、In、Al、Ta、Sbなどの金属から選ばれる金属微粒子が挙げられる。また、複合金属微粒子としては、Au、Ag、Pd、Pt、Rh、Ru、Cu、Fe、Ni、Co、Sn、Ti、In、Al、Ta、Sbなどの金属から選ばれる少なくとも2種以上の金属からなる複合金属微粒子が挙げられる。特に好ましい2種以上の金属の組合せとしては、Au-Cu、Ag-Pt、Ag-Pd、Au-Pd、Au-Rh、Pt-Pd、Pt-Rh、Fe-Ni、Ni-Pd、Fe-Co、Cu-Co、Ru-Ag、Au-Cu-Ag、Ag-Cu-Pt、Ag-Cu-Pd、Ag-Au-Pd、Au-Rh-Pd、Ag-Pt-Pd、Ag-Pt-Rh、Fe-Ni-Pd、Fe-Co-Pd、Cu-Co-Pdなどが挙げられる。

【0015】また、Au、Ag、Pd、Pt、Rh、Cu、Co、Sn、In、Taなどの金属を含む金属微粒子を用いる場合は、これらの金属の一部が酸化状態にあってもよく、該金属の酸化物を含んでいてもよい。さらに、PやB原子が該金属に結合していてもよい。このような金属微粒子は、たとえば特開平10-188681号公報に記載された以下のような方法によって得ることができる。

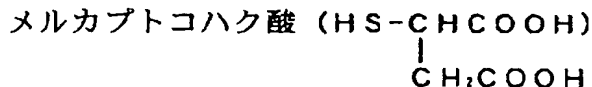
【0016】(i) アルコール・水混合溶媒中で、1種のまたは2種以上の金属塩を還元する方法。このとき2種以上の金属塩を使用する場合は、2種以上の金属塩を同時にあるいは別々に還元してもよい。なお、必要に応じて還元剤を添加してもよい。還元剤としては、硫酸第1鉄、クエン酸3ナトリウム、酒石酸、水素化ホウ素ナト

リウム、次亜リン酸ナトリウムなどが挙げられる。反応時には、圧力容器中で約100℃以上の温度で加熱処理してもよい。

(ii) 単一成分金属微粒子または合金微粒子の分散液に、該金属微粒子または合金微粒子よりも標準水素電極電位が高い金属の微粒子またはイオンを存在させて、金属微粒子または／および合金微粒子上に標準水素電極電位が高い金属を析出させる方法。こうして得られた複合金属微粒子上に、さらに標準水素電極電位が高い金属を析出させてもよい。

【0017】なお、標準水素電極電位の高い金属は、複合金属微粒子表面層に多く存在していることが好ましい。このように、標準水素電極電位の最も高い金属が複合金属微粒子の表面層に多く存在すると、複合金属微粒子の酸化およびイオン化が抑えられ、イオンマイグレーション等による粒子成長の抑制が可能となる。さらに、このような複合金属微粒子は、耐腐食性が高いので、導電性、光透過率の低下が抑制することができる。

【0018】本発明で使用される金属微粒子の平均粒径は、1～200nm、好ましくは2～70nmの範囲にある*20



2-メルカプトエタノール (HO-CH₂CH₂SH)、

1-メチル-1ブタンチオール ((CH₃)₂CHCH₂CH₂SH)

1ブタンチオール (CH₃CH₂CH₂CH₂SH)

2,3-ブタンジチオール (CH₃CH(SH)CH(SH)CH₃)

o-メルカプト安息香酸 (C₆H₄SHCOOH)

t-ドデカンチオール (C₁₂H₂₅SH)

ヘキサデカンチオール (C₁₆H₃₃SH)

【0022】などが挙げられる。また、メルカプト基を有するシラン系化合物としては、下記式(1)で表される化合物、該化合物の部分加水分解物、加水分解物、こ

* ことが望ましい。金属微粒子の平均粒径が200nmを越えると、金属による光の吸収が大きくなり、粒子層の光透過率が低下するとともにヘーズが大きくなる。このため被膜付基材を陰極線管の前面板として用いたときに、表示画像の解像度が低下することがある。また、金属微粒子の平均粒径が1nm未満の場合には粒子層の表面抵抗が急激に大きくなるため、本発明の目的を達成しうる程度の低抵抗値を有する被膜を得ることができないこともある。

10 【0019】[硫黄化合物] 本発明で用いられる硫黄化合物としては、硫黄原子を含んでいるものであれば特に制限されるものではないが、特に、二硫化炭素(CS₂)、メルカプト基を有する有機化合物、メルカプト基を有するシラン系化合物および／またはこれらの加水分解縮重合物から選ばれる1種以上の硫黄化合物が好ましい。

【0020】メルカプト基を有する有機化合物として

は、メタンチオール(CH₃SH)、

【0021】

【化1】

※れら加水分解物の縮重合物を用いることができる。

【0023】

【化2】



【0024】(式中、R'はビニル基、アリール基、アクリル基、炭素数1～8のアルキル基、水素原子またはハロゲン原子であり、Rはビニル基、アリール基、アクリル基、炭素数1～8のアルキル基、-C₂H₄OC₂H₅、または水素原子であり、また、nは0以上の整数であり、mは0、1、2または3の整数である。)

具体的には、メルカプトメチルジエトキシシラン(HS-Si(CH₃)(OC₂H₅)₂)、メルカプトメチルトリメトキシシラン(HS-CH₂-Si(OC₂H₅)₃)、メルカプト

メチルトリメチルシラン(HS-CH₂-Si(CH₃)(OC₂H₅)₂)、2-メルカプトエチルジメトキシシラン(HS-C₂H₄-Si(CH₃)(OC₂H₅)₂)、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン(HS-C₃H₆-Si(CH₃)₂)、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン(HS-C₃H₆-Si(OC₂H₅)₃)、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン(HS-C₃H₆-Si(OC₂H₅)₃)等が挙げられる。

【0025】以上のような硫黄化合物は、塗布液中で、前記した金属微粒子表面に、一部が吸着していてもよ

い。金属微粒子の表面にこのような硫黄化合物の吸着はたとえば以下のようにして行われる。

①水と相溶性のある有機溶剤に硫黄化合物を溶解させ、これを金属微粒子の水分散液に添加する。

【0026】②水と相溶性のない有機溶剤に硫黄化合物を溶解させ、この溶液を金属微粒子の水分散液と混合し、振蕩して金属微粒子を有機溶媒へ分配させる。

③金属微粒子の水分散液に硫黄化合物を添加し、攪拌しながら金属微粒子の凝集物を生成させ、この凝集物を濾過分離した後、有機溶媒に再度分散させる。

このような硫黄化合物は、金属微粒子との吸着性が高く、しかも脱離しにくいので、この硫黄化合物の存在によって、金属微粒子同士の凝集が抑制されているので、金属微粒子を塗布液中で安定に分散させることができる。このように安定に分散した金属微粒子は、塗布後の乾燥時に溶媒が蒸発して濃縮される場合であっても安定に分散しているために、乾燥時に乾燥ムラが生じることがなく、このため筋状の凹凸が発生することがないので平坦性に優れた被膜を形成することができる。したがってこのような塗布液は製造安定性に優れている。

【0027】なお従来より使用されてきた透明導電性被膜形成用塗布液にも、金属微粒子の安定性を向上させるため、安定化剤が添加されていたが、使用されていた安定化剤は比較的分子量が小さく、しかも硫黄分を含んでいないので、金属微粒子との吸着性が弱く、金属微粒子の安定性を向上させる効果が充分ではなかった。このように、硫黄化合物を存在（吸着）させることによって、硫黄化合物の分散安定性が向上する理由は、明確ではないものの、金属微粒子に硫黄化合物が吸着することによって、金属微粒子のゼータ電位が低下して、分散安定化すると推察される。さらに加えて、基材表面が、塗布液中に含まれている硫黄化合物によって清浄化されるため、基材表面と塗布液とのなじみがよくなり、ムラのない平坦な被膜が形成できるものと推察される。

【0028】〔極性溶媒〕本発明に透明導電性被膜形成用塗布液で用いられる極性溶媒としては、水；メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ジアセトンアルコール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール、エチレングリコール、ヘキシレングリコール、1-エトキシ-2-プロパノールなどのアルコール類；酢酸メチルエステル、酢酸エチルエステルなどのエステル類；ジエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルなどのエーテル類；アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、アセト酢酸エステルなどのケトン類などが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、また2種以上混合して使用してもよい。

【0029】本発明では、使用される透明導電性被膜形成用塗布液中に、金属微粒子が、0.01～5重量%、好ましくは0.05～2重量%の量で含まれていることが望ましい。また、硫黄化合物は、塗布液中の硫黄化合物／金属微粒子の重量比が0.005～0.5、好ましくは0.01～0.2の範囲となるように含まれていることが望ましい。

【0030】重量比が0.01未満であると、塗布液の安定性、被膜表面の平坦性、密着性を向上する効果が得られないことがある。また、重量比が0.5を越えると得られる被膜の導電性が低下する傾向がある。本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布液には、上記金属微粒子以外の導電性微粒子が含まれていてもよい。

【0031】金属微粒子以外の導電性微粒子としては、公知の透明導電性無機酸化物微粒子あるいは微粒子カーボンなどを用いることができる。透明導電性無機酸化物微粒子としては、たとえば酸化錫、Sb、FまたはPがドーピングされた酸化錫、酸化インジウム、SnまたはFがドーピングされた酸化インジウム、酸化アンチモン、低次酸化チタンなどが挙げられる。

【0032】これら金属微粒子以外の導電性微粒子の平均粒径は、1～200nm、好ましくは2～150nmの範囲にあることが好ましい。このような導電性微粒子は、前記金属微粒子1重量部当たり、4重量部以下の量で含まれていればよい。導電性微粒子が4重量部を超える場合は、導電性が低下し電磁波遮蔽効果が低下することがあるので好ましくない。

【0033】このような導電性微粒子を含有すると、金属微粒子のみで透明導電性微粒子層を形成した場合と比較して、より透明性に優れた透明導電性微粒子層を形成することができる。また導電性微粒子を含有することによって、安価に透明導電性被膜付基材を製造することができる。本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布液には、被膜形成後の導電性微粒子のバインダーとして作用するマトリックス形成成分が含まれていてもよい。このようなマトリックス形成成分としては、シリカ、シリカ系複合酸化物、ジルコニア、酸化アンチモンから選ばれる1種または2種以上の酸化物の前駆体からなるものが好ましく、特に、アルコキシシランなどの有機ケイ素化合物の加水分解縮重合物またはアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を脱アルカリして得られるケイ酸縮重合物が好ましく用いられる。その他、塗料用樹脂などを用いることもできる。

【0034】このマトリックス形成成分は、前記金属微粒子1重量部当たり、0.01～0.5重量部、好ましくは0.03～0.3重量部の量で含まれていればよい。また、本発明では金属微粒子の分散性を向上させるため、透明導電性被膜形成用塗布液中に有機系安定剤が含まれていてもよい。このような有機系安定剤として具体的には、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロ

リドン、ヒドロキシプロピルセルロース、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、フマル酸、フタル酸、クエン酸などの多価カルボン酸およびその塩、複素環化合物あるいはこれらの混合物などが挙げられる。

【0035】このような有機系安定剤は、金属微粒子 1 重量部に対し、0.005～0.5 重量部、好ましくは 0.01～0.2 重量部含まれていればよい。なお、有機系安定剤の量が 0.005 重量部未満の場合は十分な分散性が得られず、0.5 重量部を越えて高い場合は導電性が阻害されることがある。本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布液は、塗布液中に存在するアルカリ金属イオン、アンモニウムイオンおよび多価金属イオン、鉍酸などの無機陰イオン、酢酸、蟻酸などの有機陰イオンで、粒子から遊離したイオン濃度の合計量が、塗布液中の固形分 100 g 当たり 10 ミリモル以下の量であることが望ましい。特に鉍酸などの無機陰イオンは、金属微粒子の安定性、分散性を阻害するので、塗布液中に含まれる量は低いほど好ましい。イオン濃度が低くなると、透明導電性被膜形成用塗布液中に含まれている粒状成分、特に導電性微粒子の分散状態が良好となり、凝集粒子をほとんど含んでいない塗布液が得られる。この塗布液中での粒状成分の単分散状態は、透明導電性微粒子層の形成過程でも維持される。このため、イオン濃度の低い透明導電性被膜形成用塗布液から透明導電性被膜を形成すると、該被膜中に凝集粒子は観察されない。

【0036】また上記のようなイオン濃度の低い透明導電性被膜形成用塗布液から形成された透明導電性被膜では金属微粒子などの導電性微粒子を良好に分散され、かつ配列されているので、透明導電性被膜中で導電性微粒子が凝集している場合に比較して、より少ない導電性微粒子で同等の導電性を有する透明導電性被膜を形成することが可能である。さらに粒状成分同士の凝集に起因すると思われる点欠陥および厚さむらのない透明導電性微粒子層を基材上に形成することが可能である。

【0037】上記のようなイオン濃度の低い塗布液を得るための脱イオン処理の方法は、最終的に塗布液中に含まれているイオン濃度が上記のような範囲になるような方法であれば特に制限されないが、好ましい脱イオン処理の方法としては、塗布液の原料として用いられる粒状成分の分散液、または前記分散液から調製された塗布液を陽イオン交換樹脂および／または陰イオン交換樹脂と接触させる方法、あるいはこれらの液を限外濾過膜などにより洗浄処理する方法などが挙げられる。

【0038】透明導電性被膜付基材

本発明に係る透明導電性被膜付基材は、基材と、前記記載の透明導電性被膜形成用塗布液を基材表面に塗布・乾燥して形成された透明導電性被膜と、該透明導電性被膜表面に形成された透明導電性被膜より屈折率の低い透明被膜とからなる。

【0039】本発明に用いられる基材としては、ガラス、プラスチック、セラミックなどからなるフィルム、シートあるいはその他の成形体などの基材が挙げられる。金属微粒子としては、前記と同様のものが挙げられる。透明導電性被膜の膜厚は、3～200 nm、好ましくは 5～150 nm の範囲にあることが好ましく、この範囲の膜厚であれば電磁遮蔽効果に優れた透明導電性被膜付基材を得ることができる。

【0040】本発明に係る透明導電性被膜付基材では、前記透明導電性被膜の上に、前記透明導電性被膜よりも屈折率の低い透明被膜が形成されている。形成される透明被膜の膜厚は、20～300 nm、好ましくは 40～200 nm の範囲にあることが好ましい。このような透明被膜としては、屈折率が透明導電性被膜より低いものであれば特に制限されるものではなく、たとえば、シリカ、チタニア、ジルコニアなどの無機酸化物、およびこれらの複合酸化物などから形成される。本発明では、透明被膜として、特に加水分解性有機ケイ素化合物の加水分解縮重合物、またはアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を脱アルカリして得られるケイ酸縮重合物からなるシリカ系被膜が好ましい。

【0041】このような透明被膜が形成された透明導電性被膜付基材は、反射防止性能に優れている。また、上記透明被膜中には、必要に応じて、フッ化マグネシウムなどの低屈折率材料で構成された微粒子、染料、顔料などの添加剤が含まれていてもよい。このような本発明に係る透明導電性被膜付基材は、まず、前記記載の透明導電性被膜形成用塗布液を基材上に塗布し、乾燥して透明導電性被膜を形成したのち、次いで、該透明導電性被膜上に透明被膜形成用塗布液を塗布して前記透明導電性被膜よりも屈折率の低い透明被膜を形成することによって製造される。

【0042】透明導電性被膜形成用塗布液の塗布方法としては、ディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキソ印刷法などの方法が挙げられ、これらの方法によって基材上に透明導電性被膜形成用塗布液を塗布したのち、常温～約 90℃ の範囲の温度で乾燥する。透明導電性被膜形成用塗布液中に上記のようなマトリックス形成成分が含まれている場合には、マトリックス形成成分の硬化処理を行ってもよい。

【0043】硬化処理としては、以下のような方法が挙げられる。

①加熱硬化

乾燥後の塗膜を加熱して、マトリックス成分を硬化させる。このときの加熱処理温度は、100℃以上、好ましくは 150～300℃であることが望ましい。100℃未満ではマトリックス形成成分が充分硬化しないことがある。また加熱処理温度の上限は基材の種類によって異なるが、基材の転移点以下であればよい。

②電磁波硬化

塗布工程または乾燥工程の後に、あるいは乾燥工程に、塗膜に可視光線よりも波長の短い電磁波を照射して、マトリックス成分を硬化させる。このようなマトリックス形成成分の硬化を促進するために照射する電磁波としては、マトリックス形成成分の種類に応じて紫外線、電子線、X線、 γ 線などが用いられる。たとえば紫外線硬化性マトリックス形成成分の硬化を促進するためには、たとえば、発光強度が約250nmおよび360nmにおいて極大となり、光強度が10mW/m²以上である高圧水銀ランプを紫外線源として用い、100mJ/cm²以上

【0045】③ガス硬化

塗布工程または乾燥工程の後に、あるいは乾燥工程に、塗膜をマトリックス形成成分の硬化反応を促進するガス雰囲気中に晒すことによって、マトリックス形成成分を硬化させる。マトリックス形成成分のなかには、アンモニアなどの活性ガスで硬化が促進されるマトリックス形成成分があり、このようなマトリックス形成成分を含む透明導電性微粒子層を、ガス濃度が100～100000ppm、好ましくは1000～10000ppmである

ような硬化促進性ガス雰囲気下で1～60分処理することによってマトリックス形成成分の硬化を大幅に促進することができる。

【0046】本発明では、上記のようにして形成された透明導電性被膜の上に、該被膜よりも屈折率の低い透明被膜を形成する。透明被膜の形成方法としては、特に制限はなく、透明被膜の材質に応じて、真空蒸発法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの乾式薄膜形成方法、あるいは上述したようなディッピング法、スピナー法、スプレー法、ロールコーター法、フレキシ印刷法などの湿式薄膜形成方法を採用することができる。

【0047】上記透明被膜を湿式薄膜形成方法で形成する場合、従来公知の透明被膜形成用塗布液を用いることができる。このような透明被膜形成用塗布液としては、

具体的に、シリカ、チタニア、ジルコニアなどの無機酸化物、またはこれらの複合酸化物を透明被膜形成成分として含む塗布液が用いられる。これらのうち、透明被膜形成用塗布液として、加水分解性有機ケイ素化合物の加水分解縮重合物、またはアルカリ金属ケイ酸塩水溶液を脱アルカリして得られるケイ酸液を含むシリカ系透明被膜形成用塗布液が望ましく、特に下記一般式 [I] で表されるアルコキシシランの加水分解縮重合物を含有していることが好適である。このような塗布液から形成されるシリカ系被膜は、複合金属微粒子含有の導電性微粒子層よりも屈折率が小さく、得られる透明被膜付基材は反射防止性に優れている。

【0048】 $R_nSi(OR')_{4-n}$ [I]

(式中、Rはビニル基、アリール基、アクリル基、炭素数1～8のアルキル基、水素原子またはハロゲン原子であり、R'はビニル基、アリール基、アクリル基、炭素

数1～8のアルキル基、 $-C_2H_4OC_nH_{2n+1}$ (n=1～4) または水素原子であり、aは1～3の整数である。)

このようなアルコキシシランとしては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラオクチルシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシランなどが挙げられる。

【0049】上記のアルコキシシランの1種または2種以上を、たとえば水-アルコール混合溶媒中で酸触媒の存在下、加水分解すると、アルコキシシランの加水分解縮重合物を含む透明被膜形成用塗布液が得られる。このような塗布液中に含まれる被膜形成成分の濃度は、酸化物換算で0.5～2.0重量%であることが好ましい。本発明で使用される透明被膜形成用塗布液は、前記透明導電性被膜形成用塗布液の場合と同様に、脱イオン処理を行い、透明導電性塗布液のイオン濃度を前記透明導電性被膜形成用塗布液中の濃度と同じレベルまで低減させてもよい。

【0050】さらにまた、本発明で使用される透明被膜形成用塗布液には、フッ化マグネシウムなどの低屈折率材料で構成された微粒子、透明被膜の透明度および反射防止性能を阻害しない程度に少量の導電性微粒子および/または染料または顔料などの添加剤が含まれていてもよい。本発明では、このような透明被膜形成用塗布液を塗布して形成した被膜を、乾燥時、または乾燥後に、150℃以上で加熱するか、未硬化の被膜に可視光線よりも波長の短い紫外線、電子線、X線、 γ 線などの電磁波を照射するか、あるいはアンモニアなどの活性ガス雰囲気中に晒してもよい。このようにすると、被膜形成成分の硬化が促進され、得られる透明被膜の硬度が高くなる。

【0051】さらに、透明被膜形成用塗布液を塗布して被膜を形成する際に、透明導電性被膜を約40～90℃に保持しながら透明被膜形成用塗布液を塗布して、前記のような処理を行うと、透明被膜の表面にリング状の凹凸が形成し、ギラツキの少ないアンチグレアの透明被膜付基材が得られる。

表示装置

本発明に係る透明導電性被膜付基材は、表示装置の前面板として好適に用いられる。

【0052】このような前面板に使用される基材としては、電磁遮蔽に必要な10²～10⁴Ω/□の範囲の表面抵抗を有し、かつ可視光領域および近赤外領域で十分な反射防止性能を有する透明導電性被膜付基材が好ましい。本発明に係る表示装置は、ブラウン管(CRT)、蛍光表示管(FIP)、プラズマディスプレイ(PD

P)、液晶用ディスプレイ(LCD)などのような電氣的に画像を表示する装置であり、上記のような透明導電性被膜付基材で構成された前面板を備えている。

【0053】従来の前面板を備えた表示装置を作動させると、前面板に画像が表示されると同時に電磁波が前面板から放出され、この電磁波が観察者の人体に影響を及ぼすが、本発明に係る表示装置では、前面板が $10^2 \sim 10^4 \Omega/\square$ の表面抵抗を有する透明導電性被膜付基材で構成されているので、このような電磁波、およびこの電磁波の放出に伴って生じる電磁場を効果的に遮蔽することができる。

【0054】また、表示装置の前面板で反射光が生じると、この反射光によって表示画像が見にくくなるが、本発明に係る表示装置では、前面板が可視光領域および近赤外領域で十分な反射防止性能を有する透明導電性被膜付基材で構成されているので、このような反射光を効果的に防止することができる。さらに、ブラウン管の前面板が、本発明に係る透明導電性被膜付基材で構成され、この透明導電性被膜、その上に形成された透明被膜の少なくとも一方に少量の染料または顔料が含まれている場合には、これらの染料または顔料がそれぞれ固有な波長の光を吸収し、これによりブラウン管から放映される表示画像のコントラストを向上させることができる。

【0055】また、ブラウン管の前面板は、本発明に係る硫黄化合物を含む透明導電性被膜形成用塗布液から形成されているので、筋状の凹凸がなく、外観がよいことに加えてモアレ現象の発生や可視光の散乱もなく鮮明な表示画像が得られる。

【0056】

【発明の効果】本発明によれば、導電性、電磁遮蔽性に優れるとともに、光透過率の制御が可能であり、外観に優れ製造信頼性に優れた透明導電性被膜を形成しうる透明導電性被膜形成用塗布液を得ることができる。本発明に係る透明導電性被膜形成用塗布液は、塗布液中に金属微粒子とともに硫黄化合物を含んでおり、この硫黄化合物は吸着力が強く、しかも容易に脱離しないため、塗布液中における金属微粒子の分散安定性が向上し、しかも塗膜乾燥時における金属微粒子同士の凝集が抑制されるので、乾燥ムラが生じて塗膜表面に筋状の凹凸を生じたりすることなく、外観に優れるとともに製造信頼性が高く、併せて導電性、電磁遮蔽性に優れるとともに、光透過率等の低下が小さく、信頼性が高い透明導電性被膜付基材を得ることができる。

【0057】このような透明導電性被膜付基材を表示装置の前面板として用いれば、電磁遮蔽性に優れるとともに反射防止性に優れ、外観欠陥がないために鮮明な画像を表示できる表示装置を得ることができる。

*【0058】

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0059】

【実施例1～9、比較例1】a) 導電性微粒子分散液の調製

本実施例および比較例で用いた金属微粒子の分散液の組成を表1に示す。

①金属微粒子(P-1～P-4)の分散液は、以下の方法で調製した。純水100gに、あらかじめクエン酸3ナトリウムを金属微粒子1重量部当たり0.01重量部となるように加え、これに金属換算で濃度が10重量%となり、金属種が表1の重量比となるように硝酸銀および硝酸パラジウム水溶液を加え、さらに硝酸銀および硝酸パラジウムの合計モル数と等モル数の硫酸第一鉄の水溶液を添加し、窒素雰囲気下で1時間攪拌して金属微粒子の分散液を得た。得られた分散液は遠心分離器により水洗して不純物を除去した後、水に分散させ、ついで表1に示した溶媒に表1に示した硫黄化合物を溶解させた硫黄化合物溶液を混合した後ロータリーエバポレーターにて水分を除去するとともに濃縮して表1に示す固形分濃度の金属微粒子分散液(S-1～S-4)を調製した。また、金属微粒子分散液(S-1)において、硫黄化合物を用いず溶媒のみを使用した以外は金属微粒子分散液(S-1)と同様にして金属微粒子分散液(S-9)を調製した。

【0060】②金属微粒子(P-5～P-8)の分散液は、以下の方法で調製した。純水100gに、あらかじめクエン酸3ナトリウムを金属微粒子1重量部当たり0.1重量部となるように加え、これに金属換算で濃度が1重量%となり、金属種が表1の重量比となるように塩化金酸、塩化パラジウム、塩化ルテニウム水溶液を加えて溶解し、さらに溶解した金属塩の合計モル数と等モル数の濃度5重量%の水素化ホウ素ナトリウム水溶液を添加して金属微粒子の分散液を得、さらにこの分散液を限外濾過装置で洗浄し次いで濃縮した。その後、表1に示した溶媒に表1に示した硫黄化合物を溶解させた硫黄化合物溶液を混合した後ロータリーエバポレーターにて水分を除去するとともに濃縮して表1に示す固形分濃度の金属微粒子分散液(S-5～S-8)を調製した。

【0061】③導電性カーボン微粒子(P-9)の分散液は、以下の方法で調製した。1-エトキシ-2-プロパノール100gに、導電性カーボン微粒子(P-9)(三菱化学(株)製 平均粒子径60nm)を表1の濃度になるように加えて導電性カーボン微粒子分散液(S-10)を調製した。調製した微粒子分散液の組成を表1に示す。

【0062】

【表1】

表 1

微粒子分散液	No.	微粒子			硫黄化合物		溶媒	固形分濃度 (%)
		成分	重量比	平均粒子径 (nm)	種類	重量比		
S-1	P-1	Ag/Pd	9/1	8	C ₁₂ H ₂₅ SH	0.3	1-エトキシ-2-プロパノール	10
S-2	P-2	Ag/Pd	7/3	8	(CH ₃ O) ₂ -Si-C ₂ H ₄ -SH [*]	0.1	1-エトキシ-2-プロパノール	10
S-3	P-3	Ag/Pd	5/5	8	C ₁₈ H ₃₃ SH	0.1	イソブタノール	10
S-4	P-4	Ag/Pd	3/7	8	C ₁₂ H ₂₅ SH	0.1	イソブタノール	10
S-5	P-5	Au	—	8	CS ₂	0.05	1-エトキシ-2-プロパノール	5
S-6	P-6	Au/Pd	7/3	7	C ₁₂ H ₂₅ SH	0.1	1-エトキシ-2-プロパノール	5
S-7	P-7	Au/Ru	8/2	5	C ₁₈ H ₃₃ SH	0.3	1-エトキシ-2-プロパノール	5
S-8	P-8	Ru	—	5	C ₁₂ H ₂₅ SH	0.1	イソブタノール	5
S-9	P-1	Ag/Pd	9/1	8	添加せず	0	1-エトキシ-2-プロパノール	10
S-10	P-9	耐熱性カーボン	—	60	—	—	1-エトキシ-2-プロパノール	20

【0063】 b) マトリックス形成成分液 (M) の調製
正ケイ酸エチル (SiO₂: 28重量%) 50 g、エタノール 194.6 g、濃硝酸 1.4 g および純水 34 g の混合溶液を室温で 5 時間攪拌して SiO₂ 濃度 5 重量% のマトリックス形成成分を含む液 (M) を調製した。

c) 透明導電性被膜形成用塗布液の調製

表 1 に示す (S-1) ~ (S-10) の分散液と、上記マトリックス形成成分を含む (M) 液、エタノール、イソプロピルアルコール、t-ブタノール、1-エトキシ-2-プロパノール *

* から表 2 に示す透明導電性被膜形成用塗布液 (CS-1) ~ (CS-8) および (CS-10) を調製した。また、(S-9) の分散液を用いたものには硫黄化合物として C₁₂H₂₅SH を塗布液中の濃度が 500 重量 ppm となるように添加して透明導電性被膜形成用塗布液 (CS-9) を調製した。

20 【0064】 調製した塗布液の組成を表 2 に示す。

【0065】

【表 2】

表 2

	塗布液 No.	塗布液組成				塗布液の 固形分濃度 (%)
		微粒子分散液		分散銀		
		種類	重量部	種類	重量部	
実施例 1	CS-1	S-1	10	イソノール	115	0.5
		S-10	1	1-エトキシ-2-ブタノール	117.6	
		M	0.4			
実施例 2	CS-2	S-2	10	イソブタノール	115	0.5
		S-10	1	t-ブタノール	117.6	
		M	0.4			
実施例 3	CS-3	S-3	10	イソブタノール	115	0.5
		S-10	1	t-ブタノール	117.6	
		M	0.4			
実施例 4	CS-4	S-4	10	イソノール	115	0.5
		S-10	1	1-エトキシ-2-ブタノール	117.6	
		M	0.4			
実施例 5	CS-5	S-5	10	イソノール	55	0.5
		S-10	0.5	1-エトキシ-2-ブタノール	56.3	
		M	0.2			
実施例 6	CS-6	S-6	10	イソブタノール	55	0.5
		S-10	0.5	t-ブタノール	56.3	
		M	0.2			
実施例 7	CS-7	S-7	10	イソブタノール	55	0.5
		S-10	0.5	1-エトキシ-2-ブタノール	56.3	
		M	0.2			
実施例 8	CS-8	S-8	10	イソブタノール	55	0.5
		S-10	0.5	t-ブタノール	56.3	
		M	0.2			
実施例 9	CS-9	S-9	10	イソノール	115	0.5
		S-10	1	1-エトキシ-2-ブタノール	117.6	
		M	0.4	(硫黄化合物) ^{*1}	0.1	
比較例 1	CS-10	S-9	10	イソノール	115	0.5
		S-10	1	1-エトキシ-2-ブタノール	117.6	
		M	0.4			

*1 実施例 9 は硫黄化合物の吸着処理を行うことなく直接添加した。
なお硫黄化合物として C₁₂H₂₅SH を使用。

*2 M はマトリックス形成成分 (シリカ) 分散液を示し、シリカ濃度が 5 重量% である。

【0066】 d) 透明被膜形成用塗布液 (B) の調製

上記マトリックス形成成分を含む (M) 液に、エタノール

イソブタノール/ジアセトンアルコール/イソプロピルア

ルコール (2 : 1 : 1 : 5 重量混合比) の混合溶媒を加

え、 SiO_2 濃度1重量%の透明被膜形成用塗布液(B)を調製した。

【0067】

【実施例10～18、比較例2】透明導電性被膜付パネルガラスの製造

ブラウン管用パネルガラス(14")の表面を40℃で保持しながら、スピナー法で100rpm、90秒の条件で上記透明導電性被膜形成用塗布液(CS-1)～(CS-10)をそれぞれ透明導電性被膜の膜厚が20nmとなるように塗布し乾燥した。

【0068】次いで、このようにして形成された透明導電性微粒子層上に、同じように、スピナー法で100rpm

外観の観察：

評価基準 ◎：筋状の凹凸が全く観察されないもの
○：筋状の凹凸がわずかに観察されるもの
△：筋状の凹凸が明らかに観察されるもの

製造信頼性：透明導電性被膜付パネルガラスをさらに9枚調製し、上記と同様の評価を行った。

【0070】

評価基準：合計10枚中の◎評価となったものの数×20

* m、90秒の条件で透明被膜形成用塗布液(B)を透明被膜の膜厚が80nmとなるように塗布・乾燥し、160℃で30分間焼成して透明導電性被膜付基材を得た。これらの透明導電性被膜付基材の表面抵抗を表面抵抗計(三菱油化(株)製:LORESTA)で測定し、ヘーズをヘーズコンピュータ(日本電色(株)製:3000A)で測定した。反射率は反射率計(大塚電子(株)製:MCPD-2000)を用いて測定し、波長400～700nmの範囲で反射率が最も低い波長での反射率としこれを表示した。微粒子の粒子径は、10 マイクロトラック粒度分析計(株)日機装製)を使用した。

【0069】

【0071】

【表3】

	塗布液	透明導電性被膜付基材			外観	製造信頼性
		表面抵抗 (Ω/\square)	反射率 (%)	ヘーズ (%)		
実施例10	CS-1	820	0.1	0.2	◎	10
実施例11	CS-2	3500	0.1	0.2	◎	10
実施例12	CS-3	1800	0.1	0.2	◎	10
実施例13	CS-4	2300	0.1	0.3	◎	10
実施例14	CS-5	700	0.2	0.8	○	8
実施例15	CS-6	460	0.1	0.3	◎	10
実施例16	CS-7	2800	0.2	0.7	○	9
実施例17	CS-8	2000	0.2	0.9	○	8
実施例18	CS-9	750	0.2	0.3	○	9
比較例2	CS-10	880	0.8	2.5	△	5

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

G02B 1/10
H01B 5/14
H05K 9/00

識別記号

F I

H05K 9/00
G02B 1/10

テマコード(参考)

V
A
Z

Fターム(参考) 2K009 AA02 CC02 CC03 CC06 CC09
CC14 CC42 DD02 DD05 EE03
4F100 AA20A AB01A AB19A AB22A
AH04A AK52A AR00A AR00B
AT00C BA03 BA07 BA10B
BA10C DE01A EH462 EJ862
JD08 JG01A JN01A JN01B
JN18B
4J038 AA011 DL091 HA066 HA211
HA216 HA441 HA446 JA17
JA25 JA32 JA55 JC01 JC36
KA06 KA20 NA01 NA19 NA20
PA17 PA19 PA21 PB09 PC03
PC08
5E321 BB23 GG05 GH01
5G307 FA01 FA02 FB01 FB02 FC05
FC08 FC10